Über

methoxylirte Dioxychinone.

Von

FRIEDRICH EICKELPASCH

aus HOERDE in Westfalen.

BASEL
BUCHDRUCKEREI EMIL BIRKHÄUSER
1906.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546418_0137

Über

methoxylirte Dioxychinone.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

vorgelegt der

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

der

UNIVERSITÄT BASEL

von

FRIEDRICH EICKELPASCH

aus HOERDE in Westfalen.

BASEL

BUCHDRUCKEREI EMIL BIRKHÄUSER

1906.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. **R. Nietzke** und Dr. **F. Fichter.**

Basel, den 2. Juli 1906.

Prof. Dr. Karl VonderMühll
Dekan.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Basel ausgeführt.

Es möge mir gestattet sein meinen hochverehrten Lehrern

Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter

für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für seine liebenswürdige Unterstützung bei deren Ausführung,

Herrn Prof. Dr. R. Nietzki

für das Interesse, das er meinen Studien entgegengebracht hat, meinen besten Dank auszusprechen.

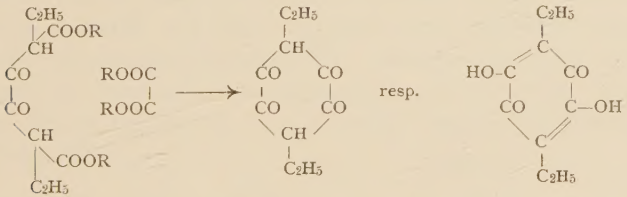
Theoretischer Teil.

Bei seinen Untersuchungen über die Äthyläpfelsäure beobachtete *Goldhaber*[1]) das Auftreten eines gut krystallisierenden, leichtflüchtigen, roten Körpers als Nebenprodukt. Da ihm nur ganz unzulängliche Mengen desselben zu Gebote standen, konnte er nur wenige Angaben über denselben machen. Eine dieser Angaben, die für die hier auszuführende Arbeit von Wichtigkeit ist, besagte, dass der fragliche Körper beim Kochen mit Natronlauge zerstört werde und gut krystallisierende, farblose Nadeln von dem Charakter einer Fettsäure ergebe. Später gelang es *Willmann*[2]) genaueren Aufschluss über diesen Körper zu geben und ihn als p-Diaethyldioxychinon zu charakterisieren.

Vermutlich geht die Bildung so vor sich:

Oxalester tritt mit zwei Molekeln Buttersäureester zusammen zu einem noch nicht isolierten Ester,

der dann seinerseits mit noch einer Molekel Oxalester reagiert nach



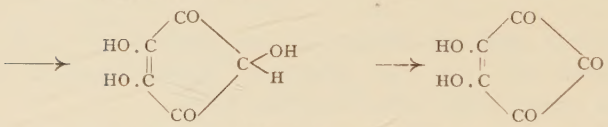
Bei längerem Kochen mit Natronlauge erhielt *Willmann* nicht wie *Goldhaber einen* Körper, sondern neben einem Öl zwei krystallisierende Substanzen, von denen die eine in Wasser

[1]) M. Goldhaber, Dissertation, Basel 1902.

[2]) E. A. Willmann, Dissertation, Basel 1904.

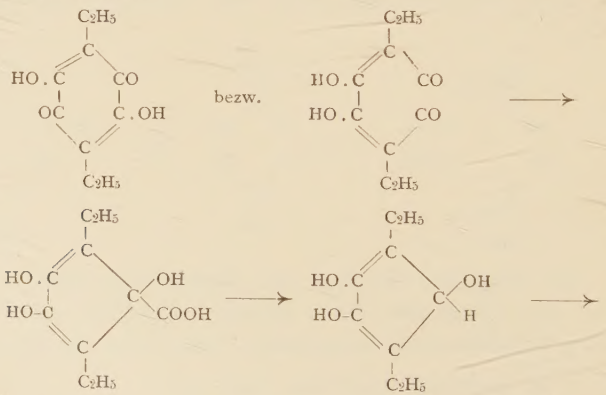
schwer, die andere leicht löslich war. Die nähere Untersuchung des schwerlöslichen Anteils ergab, dass eine zweibasische Säure von der Formel $C_9 H_{14} O_4$ vorlag, die der empirischen Zusammensetzung nach in die Klasse der zweibasischen ungesättigten Säuren, Fumar- und Maleïnsäure-Reihe gehört. Da aber keine Reaktion einer ungesättigten Säure beobachtet werden konnte, kam *Willmann* zu der Vermutung, dass es sich um eine aliphatisch-cyklische Säure der Polymethylenreihe handle. Er ging dabei von der Annahme aus, dass die Dialkyldioxychinone beim Kochen mit Natronlauge wie die Rhodizonsäure[3]) reagiere, die schon beim Kochen mit schwachen Alkalien in Krokonsäuredihydrür übergeht, das sich leicht zu Krokonsäure oxydiert:

Rhodizonsäure

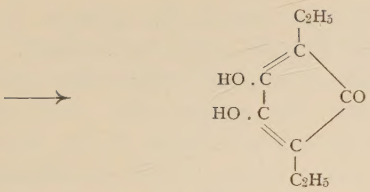


Krokonsäuredihydrür. Krokonsäure.

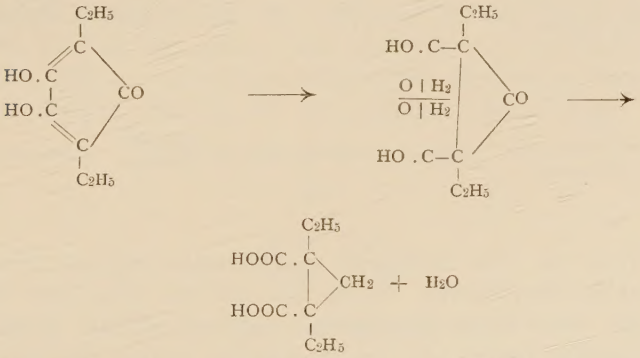
Das p-Diaethyldioxychinon hätte dementsprechend zu einem Körper mit einem Fünferring und drei Sauerstoff-Atomen führen müssen, die aufzufassen sind als Keton- und enolisierbare Ketonsauerstoffe:



[3]) Ber. XVIII, 513.

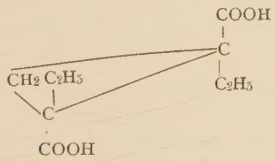


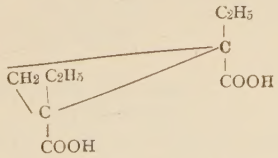
Diese Formel wollte jedoch nicht mit der für das Spaltungsprodukt ermittelten übereinstimmen. Deshalb hat *Willmann* angenommen, dass der Fünferring wieder aufgesprengt wird und unter korrelativer Oxydation und Reduktion die eine noch vorhandene Ketongruppe in eine CH_2-Gruppe verwandelt wird, während gleichzeitig zwei Carboxylgruppen ausgebildet werden, so dass schliesslich eine Diaethyl-Trimethylen-Dikarbonsäure resultiert:



Diese Säure hat die verlangte Formel $C_9H_{14}O_4$ und ist eine zweibasische Fettsäure ohne ungesättigten Charakter.

Eine Diaethyltrimethylendicarbonsäure kann aber infolge der Anwesenheit von zwei asymetrischen Kohlenstoffatomen in zwei stereoisomeren Formen vorkommen, und zwar je nachdem die beiden Carboxylgruppen nur auf einer oder auf beiden Seiten der durch den Trimethylenring gelegten Ebene sich befinden.[4])



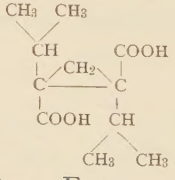


[4]) Buchner, Annal. 284/208 ff.

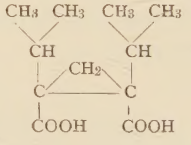
Die zwei isomeren Formen müssen das gleiche Verhältnis zu einander zeigen wie Fumar- und Maleïnsäure, d. h. die eine wird schwer löslich sein, hoch schmelzen und kein zugehöriges Anhydrid bilden, die andere aber wird niedrig schmelzen, sehr leicht löslich sein und leicht in ihr Anhydrid übergehen, aus dem sie auch leicht wieder zurückerhalten werden kann. In der Tat haben die Untersuchungen von *Weiss*[5]), wie die folgende Tabelle zeigt, diese Vermutungen vollauf bestätigt.

	Löslichkeit in Wasser	Löslichkeit in Petroläther	Schmelzpunkt	Verhalten gegen Wasserdampf	Anhydridbildung
trans-Diaethyltrimethylendicarbonsäure	schwer	schwer	175°	nicht flüchtig	giebt kein Anhydrid
Cis-Diaethyltrimethylendicarbonsäure	leicht	leicht	99°	zum Teil flüchtig	giebt Anhydrid

Alle die von *Willmann* geschilderten Eigenschaften der schwerlöslichen Säuren, lassen sie als die fumaroïde Form, als die trans-Säure erscheinen, während durch *Weiss* die leichtlösliche Säure als die maleïnoïde Form, die cis-Säure charakterisiert ist. Diese Untersuchungen von *Willmann* und *Weiss* werden gestützt einerseits durch das von *Willmann* gezeigte Verhalten des Diisopropyldioxychinons, das durch Kochen mit Natronlauge in trans-Diisopropyltrimethylendicarbonsäure und cis-Diisopropyltrimethylendicarbonsäure übergeht,



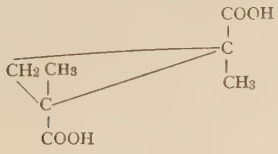
trans-Form



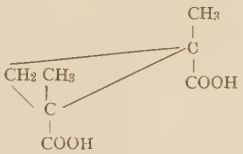
cis-Form

[5]) E. Weiss, Dissertation, Basel 1905.

und andererseits durch die von *Weiss* aufgefundene Zerlegung des p-Dioxyxylochinons in trans-Dimethyltrimethylendicarbonsäure und die entsprechende cis-Säure



trans-Form



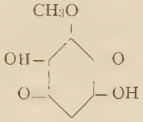
cis-Form

Derartige Spaltungen sind nun in der Reihe der Dioxychinone bisher nicht bekannt gewesen. Aus den Angaben in der Literatur geht nicht hervor, ob das nicht substituierte Dioxychinon schon auf sein Verhalten beim Kochen mit Alkalien untersucht worden ist.

Möglicherweise tritt die Spaltung in der geschilderten Art nur ein mit den *symmetrisch* dialkylierten Dioxychinonen.

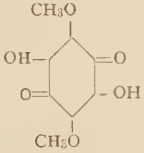
Um dies zu untersuchen, stellte ich Studien an über ein *unsymmetrisches* Derivat des Dioxychinons, nämlich des

Monomethoxydioxychinon's



und wollte gleichzeitig auch das symmetrische

Dimethoxydioxychinon

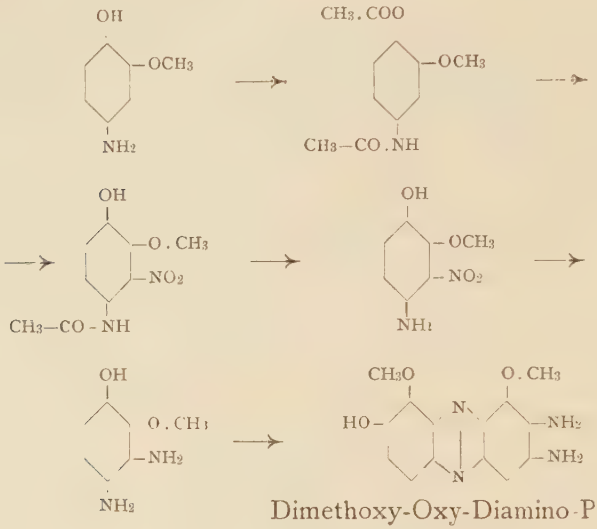


kennen lernen, weil ja natürlich die Einführung von Methoxylgruppen an Stelle von Alkylgruppen an sich eine Anderung im Charakter und im Verhalten bedingen müsste.

Versuche mit Monomethoxydioxychinon.

Für die Darstellung des Monomethoxydioxychinons versuchte ich zuerst von o-Anisidin auszugehen.

J. Schwab[6]) hat schon versucht, vom Guajakol aus zum Monomethoxydioxychinon zu gelangen, indem er das p-Aminoguajakol acetylierte und nitrierte: das führte schliesslich zu einem Nitro-aminoguajakol, dessen Reduktionsprodukt, ein o-Diaminoguajakol, sich leicht oxydieren liess, jedoch in ganz anderer Richtung, unter Bildung von Azinfarbstoffen; der Verlauf der Reaktion ist durch folgende Formeln wiederzugeben:



Dimethoxy-Oxy-Diamino-Phenazin.

Beim o-Anisidin ging ich nun folgendermassen vor: das durch Behandlung mit Jodmethyl nach *Mühlhäuser*[7]) dargestellte Dimethyl-o-anisidin wurde durch Behandlung mit salpetriger Säure übergeführt in p-Nitro-Dimethylanisidin, nach *Grimaux u. Lefèvre.*[8])

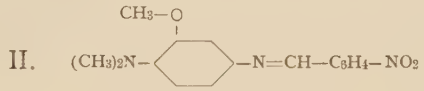
Ich möchte bei dieser Gelegenheit erwähnen, dass man nach einer Literaturangabe von *L. Knorr*[9]) vermuten könnte, bei dieser Reaktion entstehe Nitrosodimethylanisidin; das ist aber nicht richtig, sondern es bildet sich nur und direkt p-Nitrodimethyl-o-anisidin.

---

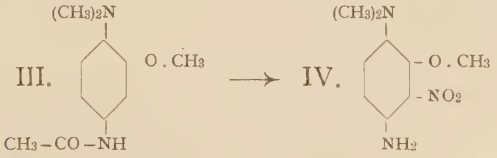
[6]) Dissertation, Basel 1904.
[7]) Annalen 207, Seite 248.
[8]) Bulletin de la société chimique [3] 6, 416.
[9]) Ber. XXXII, 733.

Das p-Nitrodimethyl-o-anisidin wurde dann reduziert zum p-Amino-dimethylanisidin I oder Methoxy-Dimethyl-p-phenylendiamin

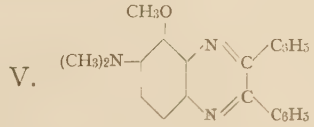
das durch ein schön krystallisiertes Derivat mit p-Nitrobenzaldehyd II charakterisiert wurde.



Das Acetyl-p-Amino-dimethylanisidin III wurde dann endlich nitriert und lieferte zunächst ein Mononitroderivat, dem die Formel IV zugeschrieben werden muss, da die Acetylgruppe bei der Nitrierung



abgespalten wird. Die Nitrogruppe befindet sich in o-Stellung zu der ursprünglichen Acetaminogruppe: denn bei der Reduktion des Nitrokörpers mit Stannochlorid resultiert das Chlorhydrat einer neuen Base, das mit Benzil kombiniert wurde zu dem Azin V

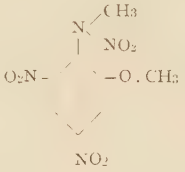


Das Nitroderivat ist also direkt vergleichbar dem Nitrokörper von *Schwab* aus p-Acetaminoguajakol.

Ich hatte gehofft, dass der basische Charakter des Dimethylanisidin's eine weitergehende Nitrierung gestatten würde. Allein alle Versuche, das Nitroaminodimethylanisidin noch weiter zu nitrieren schlugen fehl.

Ich griff noch einmal auf das Dimethylanisidin selbst zurück und wollte durch Nitrierung aus diesem direkt zu einem Dinitroderivat gelangen, etwa nach

Allein bei diesen Versuchen machte ich dieselbe Erfahrung, die schon *Romburgh*[10]) mitgeteilt hat: nur zwei Nitrogruppen gehen in den Kern, die dritte, wenn sie hineingezwängt wird, geht unter Verdrängung von Methyl an den Stickstoff unter Bildung des Dinitronitrosamins des o-Monomethylanisidin's



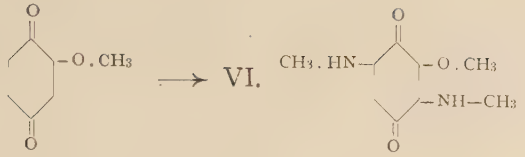
Da also der Weg über das nitrierte Dimethyl-o-anisidin nicht gangbar war, so entschloss ich mich endlich zur Darstellung des Monomethoxy-dioxychinons vom Monomethoxychinon aus, das seinerseits aus o-Anisidin durch Oxydation gewonnen wurde, nach dem von *Zinke*[11]) bei der Darstellung von Dioxythymochinon aus dem entsprechenden Bis-Methylaminderivat eingeschlagenen Wege.

Das Methoxychinon erhielt ich wie *Will* und *Schweizer*[12]) durch Oxydation von Anisidin mit Chromsäure, wobei ich jedoch zum grossen Vorteile mit weit verdünnteren Lösungen arbeitete. Das so gewonnene Methoxychinon wurde in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Methylaminlösung versetzt und einige Zeit sich selbst überlassen.

Aus der schwarzen Flüssigkeit schied sich sodann ein roter Körper aus, das Bis-Methylamidomethoxychinon VI.

---

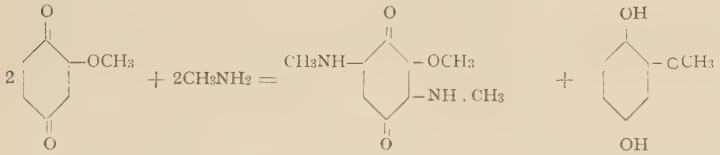
[10]) Ber. XXIV, Ref. 904.
[11]) Ber. XIV, 92.
[12]) Ber. XXI, 605.



Aus dem Filtrat konnte ich nach dem Eindampfen einen schwarzen Körper isolieren, der sich als das, dem angewendeten Chinon entsprechende Chinhydron erwies:

VII. $C_6H_3 . O_2 . OCH_3 + C_6H_3 . (OH)_2 . O . CH_3$

Die Bildung des Chinhydrons ist leicht zu erklären. Die Reaktion zwischen Methoxychinon und Methylamin verläuft nach



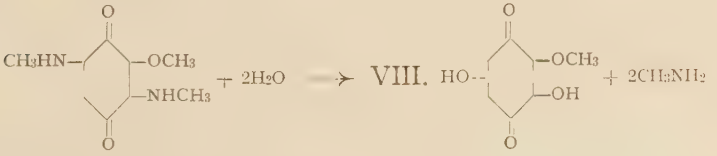
oder, wenn die Bildung von Chinhydron zum Ausdruck kommen soll, nach

$$3C_6H_3 . O_2 . OCH_3 + 2CH_3NH_2 = C_6HO_2(NHCH_3)_2(OCH_3) + \\ + C_6H_3 . O_2 . (OCH_3) . C_6H_3(OH)_2 . (OCH_3)$$

Aus *drei* Molekeln Chinon bekäme man demnach nur *eine* Molekel Bismethylamidochinon — darum sind auch die Ausbeuten so schlecht.

Das Auftreten eines schwarzen Körpers bei solchem Reaktionsverlauf hatte schon früher *Zinke*[13]) einmal beobachtet, ohne indes diesen Körper fassen zu können.

Das Bismethylamidomethoxychinon liess sich nicht durch Säuren, wie derartige Verbindungen sonst leicht zu tun pflegen, dagegen wohl durch vorsichtiges, sehr kurzes Kochen mit wässeriger Kalilauge auf dem Drahtnetz in Methoxydioxychinon VIII überführen.



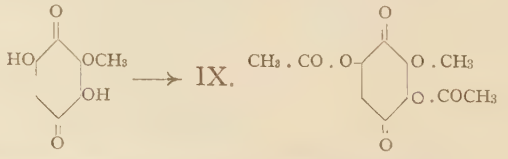
[13]) Ber. XII, 1645.

Es war nun meine Absicht, wie *Willmann* und *Weiss* von diesem Dioxychinon durch längeres Kochen mit Natronlauge zu Spaltungsprodukten, event. Fettsäuren zu gelangen.

Allein ich muss hier gleich sagen, dass ich diese Aufgabe leider gar nicht in befriedigender Weise lösen konnte denn die Darstellung des Monomethoxydioxychinons ist so schwierig, dass es mir einfach unmöglich war, eine genügende Menge des Präparates herzustellen, um die Spaltungsversuche in grossem Massstabe durchzuführen.

Ich konnte folgendes mit Sicherheit feststellen. Monomethoxydioxychinon löst sich in kochendem Wasser auf, wird aber dabei völlig zersetzt. Aus der Lösung kommen keine krystallisierbaren Körper mehr heraus. Bei längerem Kochen resultieren schwarze Ausscheidungen. Monomethoxydioxychinon ist gegen Alkalien, namentlich in konzentrierter Lösung viel beständiger als gegen Wasser. Mit konzentrierter Natronlauge im Überschuss fällt ein orangefarbener Niederschlag aus, der offenbar das Natriumsalz des Dioxychinons darstellt. Beim Kochen einer solchen Mischung verschwindet der rote Niederschlag allmählich und man bekommt schliesslich eine ziemlich helle Lösung. Wird dieselbe angesäuert und mit Äther extrahiert, so resultiert eine etwas schmierige Masse, aus der aber ein farbloser krystallinischer Körper herauskommt; derselbe besitzt saure Reaktion.

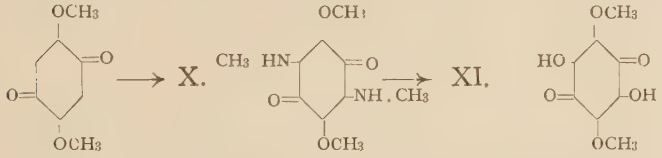
Die letztere Beobachtung ist von grosser Wichtigkeit. Sie beweist, dass auch aus diesem unsymmetrischen Dioxychinon krystallisierbare Säuren herauskommen. Aber die Schwierigkeiten der Beschaffung des Monomethoxydioxychinons sind zu gross, als dass diese Beobachtung hätte von mir weiter ausgebeutet werden können. Ich musste mich deshalb damit begnügen, durch Darstellung eines Acetylderivates IX mein Methoxydioxychinon näher zu charakterisieren.



Versuche mit Dimethoxydioxychinon.

Einen analogen Weg wie bei der Darstellung des Methoxydioxychinons, schlug ich zwecks Gewinnung des Dime-

thoxydioxychinon's ein. Ich ging aus vom Dimethoxychinon, das ich nach der von *Nietzki* und *Rechberg*[14]) angegebenen Vorschrift aus Dimethylhydrochinon durch Überführung desselben in p-Dinitrodimethylhydrochinon, Reduktion zum entsprechenden Diamin und nachheriger Oxydation mittelst Eisenchlorid, gewann. Das erhaltene Dimethoxychinon wurde wieder mit Methylaminlösung behandelt und das gebildete Bismethylamidodimethoxychinon X durch Kochen mit Natronlauge in das entsprechende Dioxychinon XI übergeführt.



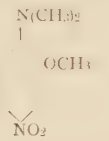
Die Schwierigkeiten der Darstellung grösserer Mengen von Dimethoxychinon sind aber noch grösser, als diejenigen der Herstellung von Monomethoxychinon, und darum musste ich mich darauf beschränken, das Dimethoxydioxychinon als solches zu charakterisieren. Zu Versuchen über die Ringspaltung reichte mein Material nicht aus.

---

[14]) Ber. 23 Seite 1216.

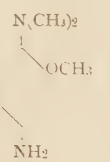
Experimenteller Teil.

p-Nitro-dimethyl-o-anisidin.



Die Darstellung des Nitrodimethylanisidin's geschah nach den von *Grimaux* und *Lefèvre*[4]) gemachten Angaben. 10 gr o-Dimethylanisidin wurden in einer Mischung von 20 gr konzentrierter Schwefelsäure und 100 gr Wasser gelöst, und diese Lösung in eine zweite von 32 gr Natriumnitrit in 600 gr Wasser, langsam unter Umschütteln eingetragen. Nach mehrstündigem Stehenlassen wurde abgesaugt und der Körper durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt. p-Nitro-dimethyl-o-anisidin krystallisiert in zitronengelben Nadeln, die bei 99° schmelzen.

p-Amino-dimethyl-o-anisidin. (I.)



p-Nitro-dimethyl-o-anisidin wurde in kleinen Portionen in eine Lösung berechneter Mengen Zinnchlorür und Salzsäure eingetragen, die farblose Flüssigkeit etwas eingedampft und bis zum Erkalten stehen gelassen. Das entstandene Zinndoppelsalz wurde abgesaugt, in viel Wasser gelöst und die Lösung unter Erwärmen mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Nachdem auf diese Weise alles Zinn ausgeschieden war, wurde die filtrierte Lösung unter Einleiten eines schwachen Stromes von Leuchtgas im Vacuum eingedampft. Der Rückstand wurde in wenig Wasser gelöst, die Lösung mit Soda neutralisiert und die durch den Luftsauerstoff schwach ge-

rötete freie Base im Vacuum getrocknet. Durch Umkrystallisieren aus Petroläther wurde der Körper so in feinen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 95—96° erhalten.

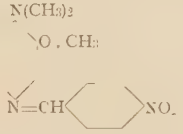
Analysen:

I. 0,1280 gr Substanz gaben 19,5 cm³ N, bei 20° und 731 mm.

II. 0,2010 gr Substanz gaben 0,4785 gr CO_2 und 0,1575 gr H_2O

für $C_{19}H_{14}ON_2$	berechnet:	gefunden:
	N = 16,87 %	17,07 %
	C = 65,06 %	64,92 %
	H = 8,43 %	8,67 %

Nitrobenzaldehydderivat des p-Amino-dimethyl-o-anisidins. (II.)



Das p-Amino-dimethyl-o-anisidin gab mit den einfacheren Aldehyden keine gut krystallisierbaren Kondensationsprodukte, dagegen gelang dies leicht bei Anwendung von p-Nitrobenzaldehyd. Molekulare Mengen des Amins und p-Nitrobenzaldehyd wurden in alkoholischer Lösung zusammengebracht und kurze Zeit gekocht. Die Mischung färbte sich sogleich dunkelrot und liess nach dem Filtrieren und Versetzen mit Wasser einen reichlichen Niederschlag ausfallen. Letzterer wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und ergab prächtige, stark glänzende, rotbraune Blättchen vom Schmelzpunkt 132°.

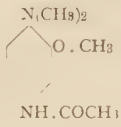
Analysen:

I. 0,2405 gr Substanz gaben 31,1 cm³ N bei 24° C und 728 mm.

II. 0,2070 gr Substanz gaben 0,4855 gr CO_2 und 0,1060 gr H_2O

für $C_{16}H_{17}O_3N_3$	berechnet:	gefunden:
	N = 14,05 %	14,23 %
	C = 64,21 %	63,97 %
	H = 5,69 %	5,72 %

Acetyl-p-Amino-dimethyl-o-anisidin. (III.)



8,3 gr des Chlorhydrats von p-Amino-dimethyl-o-anisidin wurden in einem in Eis gestellten Kölbchen mit etwas entwässertem Natriumacetat und 2,5 gr Essigsäureanhydrid versetzt und einen Tag stehen gelassen. Sodann wurde die festgewordene Masse in wenig Wasser gelöst, die Lösung mit Soda neutralisiert und der dadurch entstandene Niederschlag abfiltriert. Durch Umkrystallisieren aus Äther und Ligroin wurde der Körper in farblosen, sehr kleinen Nadeln erhalten, die bei 102° schmelzen.

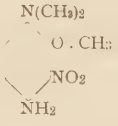
Analysen:

I. 0,1313 gr Substanz gaben 16,2 cm^3 N, bei 20° und 713 mm.

II. 0,1755 gr Substanz gaben 0,4106 gr CO_2 und 0,1250 gr H_2O

für $C_{11}H_{16}O_2N_2$	berechnet:	gefunden:
	N = 13,46 %	13,48 %
	C = 63,46 %	63,81 %
	H = 7,69 %	7,96 %

Nitro-p-amino-dimethyl-o-anisidin. (IV.)



Zur Nitrierung des Acetyl-p-amino-dimethyl-o-anisidin's wurde dieses in kleinen Portionen in rauchende, frisch destillierte Salpetersäure eingetragen und die Lösung nach einigem Stehen auf Eis gegossen. Es wurde auf diese Weise ein roter Körper erhalten, bei dem eine neue Nitrogruppe in den Kern eingeführt, jedoch gleichzeitig die Acetylgruppe abgesprengt worden war. Zu dem gleichen Resultat führte es, wenn das Acetylderivat vor der Nitrierung in der fünf- oder zehnfachen Menge konzentrierter Schwefelsäure aufgelöst wurde.

Das Nitro-p-Amino-dimethyl-o-anisidin krystallisiert aus Toluol in derben, roten Nadeln, die bei 148° schmelzen.

Analysen:

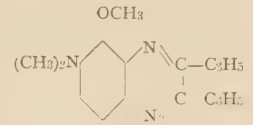
I. 0,1215 gr Substanz gaben 21,8 cm^3 N, bei 20° und 729 mm.

II. 0,1565 gr Substanz gaben 0,2953 gr CO_2 und 0,0899 gr H_2O

für $C_9H_{13}O_3N_3$	berechnet:	gefunden:
	N = 19,91 %	20,08 %
	C = 51,18 %	51,46 %
	H = 6,16 %	6,38 %

Wiederholte Versuche, in die Aminogruppe dieses Körpers wieder eine Acetylgruppe einzuführen, blieben ohne Erfolg. Ebenso wollte es nicht gelingen, durch Auflösen des Nitrokörpers in konzentrierter Schwefelsäure und Zugabe von rauchender Salpetersäure eine zweite Nitrogruppe in den Kern einzuführen. Beweisend für die Struktur des Körpers war die Bildung eines Azin's.

Azin aus dem Diamin des Dimethyl-o-anisidin's und Benzil. (V.)



Nitro-p-amino-dimethyl-o-anisidin wurde portionsweise in eine Mischung von Zinnchlorür und Salzsäure eingetragen und auf dem Wasserbade einige Zeit erwärmt. Sodann wurde die farblose Lösung etwas eingeengt und nach mehrstündigem Stehen das ausgeschiedene Zinndoppelsalz abgesaugt, in viel Wasser gelöst und die erwärmte Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Nach dem Abfiltrieren des ausgeschiedenen Zinnsulfit's wurde das Filtrat unter Einleiten von Leuchtgas im Vacuum zur Trockne eingedampft. Berechnete Mengen des so erhaltenen Diaminchlorhydrats und Benzil wurden in alkoholischer Lösung mit zwei Molekeln entwässertem Natriumacetates einige Zeit am Rückflusskühler gekocht und darauf mit Wasser gefällt. Es resultierte ein graugelber Niederschlag,

der abgesaugt und zwecks Trennung von überschüssigem Benzil mit Kalilauge verrieben, einige Zeit sich selbst überlassen wurde. Dann wurde vom ungelösten abfiltriert, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert und der entstandene Niederschlag mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Das Azin wurde so in grünlichgelben Krystallen vom Schmelzpunkt 160° erhalten.

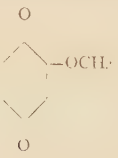
Analysen:

I. 0,1550 gr Substanz gaben 17,3 cm^3 N bei 23° C und 727 mm.

II. 0,1920 gr Substanz gaben 0,5480 gr CO_2 und 0,1050 gr H_2O

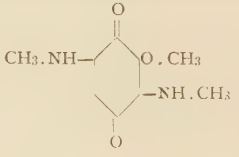
für $O_{23} H_{21} O N_3$	berechnet:	gefunden:
	N = 12,83 %	12,31 %
	C = 77,74 %	77,84 %
	H = 5,92 %	6,12 %

Methoxychinon.



Will und *Schweitzer*[12]) gaben für die Darstellung des Methoxychinon's folgende Mengenverhältnisse an: 1,0 gr Anisidin, 7,0 gr Kaliumbichromat, 15,0 gr Schwefelsäure und 50,0 gr Wasser. Meine mehrfach wiederholten Versuche, bei solchem Mengenverhältnis ein einigermassen günstiges Resultat zu bekommen, waren stets erfolglos. Erst als ich weit stärker verdünnte, indem ich statt 50 Teile 120 Teile Wasser in Anwendung brachte, gelang es mir, etwa 20 % vom Gewicht des angewendeten Anisidins als Chinon zu bekommen. Aus dem Rohprodukt wurde durch zweimaliges Umkrystallisieren aus heissem Alkohol vollkommen reines Chinon erhalten.

Bis-Methylamidomethoxychinon. (VI.)



4,14 gr Methoxychinon wurden in soviel heissem Alkohol gelöst, dass auch nach dem Erkalten nichts auskrystallisierte und 5,58 gr einer 33 % Methylaminlösung zugesetzt. Die Lösung färbte sich sofort braunschwarz und schied nach ca. 24 Stunden das Biderivat als dunkelroten Niederschlag aus. Dieser wurde abgesaugt, zuerst aus Nitrobenzol und dann aus Alkohol umkrystallisiert. Auf diese Weise wurde das Bismethylamidomethoxychinon in rötlichvioletten, langen Nadeln erhalten, die von verdünnten Säuren mit roter Farbe leicht gelöst werden. Auch in Wasser ist das Bismethylamidoderivat löslich. Überhaupt habe ich ganz allgemein beobachtet, dass alle die von mir beschriebenen Abkömmlinge des o-Anisidin's und des Methoxychinon's eine viel grössere Löslichkeit in Wasser besitzen, als z. B. die entsprechenden Benzolderivate. Auch aus Toluol lässt sich das Bismethylamidoderivat krystallisieren. Qualitativ lässt es sich immer leicht erkennen durch den intensiven Methylamingeruch, den es beim Erwärmen mit Natronlauge entwickelt. Schmelzpunkt über 250°.

Die gleichzeitige Bildung eines Monoderivats neben dem Biderivat, die in analogen Fällen meistens eintritt, konnte hierbei nicht beobachtet werden.

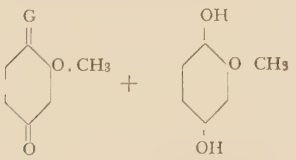
Die Analysen hatten folgendes Resultat:

I. 0,1605 gr Substanz gaben 21,6 cm^3 N bei 24° und 709 mm.

II. 0,1535 gr Substanz gaben 0,3117 gr CO_2 und 0,0852 gr H_2O

für $C_9H_{12}N_2O_3$	berechnet:	gefunden:
	N = 14,29 %	14,43 %
	C = 55,10 %	55,38 %
	H = 6,12 %	6,21 %

Methoxychinhydron. (VII.)



Das vom ausgeschiedenen Bis-methylamidomethoxychinon getrennte alkoholische Filtrat wurde mit Wasser verdünnt

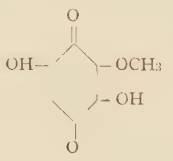
und auf dem Wasserbade eingeengt. Es blieb eine tiefschwarze Masse zurück, die sich aus Wasser, wie aus Eisessig umkrystallisieren liess. Das so gewonnene Chinhydron erscheint in schwarzen, wunderhübsch flimmernden, im durchfallenden Lichte farblosen, flachen Nadeln, die sich bei 243° zersetzen ohne zu schmelzen. In viel heissem Wasser ist die Substanz mit rotbrauner, in Alkohol mit violetter Farbe löslich, dagegen in Äther und Toluol unlöslich. Konzentrierte Schwefelsäure löst den Körper mit violetter Farbe, die bald in tiefgrün umschlägt Ammoniak und Natronlauge gaben olivenfarbige Lösungen. Reduktionsmittel wie Zinkstaub und Eisessig wirken entfärbend, ammoniakalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung werden reduziert.

Analyse:

0,1650 gr Substanz gaben 0,3635 gr CO_2 und 0,0725 gr H_2O

für $C_{14}H_{14}O_6$	berechnet:	gefunden:
	C = 60,43 %	60,08 %
	H = 5,04 %	4,92 %

Methoxydioxychinon. (VIII.)



Zur Darstellung dieses Dioxychinon's wurde das Bismethylamidoderivat zuerst mit mässig verdünnter Schwefelsäure behandelt. Der Körper zeigte sich jedoch dagegen ausserordentlich empfindlich, selbst von stark verdünnter Schwefelsäure wurde er beim Kochen bald in eine dunkle, schmierige Masse verwandelt. Ich ging deshalb zur Anwendung von Kalilauge über und erwärmte die Substanz mit überschüssiger 20 % Lösung auf dem Wasserbade. Es trat auch hierbei Bildung einer dunklen Schmiere auf. Erst als ich den Körper mit etwas mehr als der berechneten Menge Kaliumhydroxyd in 10 % Lösung auf dem Drahtnetze erhitzte, bis eben Lösung erfolgt war, ging die Umsetzung glatt vor sich. Die rotgefärbte alkalische Lösung wurde angesäuert, ausgeäthert und

nach Verjagen des Äthers der Rückstand aus Toluol umkrystallisiert.

Bei allen diesen Operationen muss das Erwärmen mit Wasser tunlichst vermieden werden, und selbstverständlich muss man auch die ätherischen oder Toluollösungen vor dem Erwärmen vollständig trocknen.

Die Umwandlung des Bismethylamidomethoxychinons in Monomethoxydioxychinon durch Kochen mit Kaliumhydroxyd ist eine recht difficile Operation. Man kann den Prozess bis zu einem gewissen Grade an der Entwicklung des Methylamingeruches verfolgen; sowie dieser nachlässt, muss man das Kochen augenblicklich unterbrechen, und ich habe es vorteilhaft gefunden, dann sofort abzukühlen und das Ansäuren und Ausäthern unverzüglich folgen zu lassen. Gelegentlich gelingt es beim Ansäuren direkt eine Fällung des Dioxychinons zu erzielen, aber sie ist nie quantitativ, so dass doch noch ausgeäthert werden muss

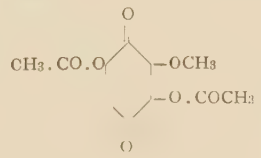
Das Methoxydioxychinon krystallisiert in gelben, über 250° schmelzenden Nadeln, die sich in Wasser mit rotbrauner Farbe lösen und schon beim Stehen der wässrigen Lösung, augenblicklich aber beim Kochen derselben zersetzt werden. In wässerigem Alkali löst sich das Dioxychinon mit röterer Nuance unter Salzbildung; konzentrierte Natronlauge fällt ein orangerotes Salz aus. Aus der wässrigen Lösung wird das Dioxychinon durch konzentrierte Kochsalzlösung gefällt. Reduktionsmittel, z. B. Zinkstaub und Eisessig wirken entfärbend. Auf gebeizte Baumwolle zieht die Substanz nur schwach, was mit der Zerstörung durch das kochende Wasser zusammenhängt.

Analyse:

0,1630 gr Substanz gaben 0,2935 gr CO_2 und 0,0495 gr H_2O

für $C_7H_6O_5$	berechnet:	gefunden:
	C = 49,41 %	49,11 %
	H = 3,53 %	3,40 %

Methoxydiacetyldioxychinon. (IX.)



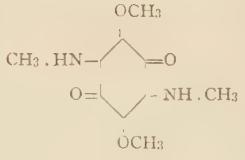
Das Monomethoxydioxychinon wird mit Essigsäureanhydrid nicht sehr lange gekocht. Schon beim Abkühlen fällt das entstandene Diacetylderivat aus, dessen Ausscheidung durch Schütteln mit Wasser vervollständigt wird. Das Umkrystallisieren ist schwierig, weil schon beim Erwärmen mit Alkohol eine Zersetzung eintritt, die sich in Dunkelfärbung der Lösung kund gibt. Man erhält aus reinen Präparaten ganz eigentümlich gezackte, federartig gezeichnete, geschweifte Blätter. Das Umkrystallisieren ist nicht eine sichere Reinigungsmethode, denn die Farbe des Präparats wird dunkler und der Zersetzungspunkt wird eher niedriger; er liegt in der Gegend von 150—154°. Die aus Alkohol umkrystallisierten hellgelbbraunen, gezackten Nadeln des Methoxydiacetyldioxychinons lösen sich in heisser Sodalösung unter Verseifung mit roter Farbe und nach dem Ansäuren kann das Dioxychinon mit Äther ausgezogen werden.

Analyse:

0,2380 gr Substanz gaben 0,4520 gr CO_2 und 0,0820 gr H_2O

für $C_{11}H_{10}O_7$	berechnet:	gefunden:
	C = 51,97 %	51.79 %
	H = 3,94 %	3,85 %

Bismethylamidodimethoxydioxychinon. (X.)



Berechnete Mengen von Dimethoxychinon und Methylamin in 33 % Lösung wurden unter Zugabe der 20fachen Menge Alkohol kurze Zeit am Rückflusskühler schwach erwärmt. Die Flüssigkeit nahm bald eine deutlich rote Farbe an, während immer mehr Chinon in Lösung ging. Nachdem alles gelöst war, wurde filtriert und das Filtrat zum Auskrystallisieren beiseite gestellt. Das Bismethylamidodimethoxychinon bildet so gewonnen rote, lange Nadeln, die mit verdünnten Säuren rote Lösungen geben. Der Schmelzpunkt des aus Alkohol umkrystallisierten Körpers liegt über 250°.

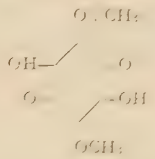
Analysen:

I. 0,1095 gr Substanz gaben 12,20 cm^3 N bei 20° und 712 mm.

II. 0,1380 gr Substanz gaben 0,2675 gr CO_2 und 0,0775 gr H_2O

für $C_{10}H_{14}O_4N_2$	berechnet:	gefunden:
	N = 12,39 %	12,16 %
	C = 53,10 %	52,87 %
	H = 6,19 %	6,28 %

Dimethoxydioxychinon. (XI.)



Diese Substanz wurde auf dieselbe Weise wie das Methoxydioxychinon durch Kochen mit Kalilauge, die auch hier vor der Säure den Vorzug verdiente, dargestellt. Sie krystallisiert aus Alkohol in gelben Blättchen, die über 250° schmelzen. In Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien löst sich das Dioxychinon mit roter Farbe. Durch Reduktionsmittel wird es entfärbt. Auf gebeizte Baumwolle zieht es nur schwach, doch besser wie das Methoxydioxychinon.

Die Analyse des auch durch öfteres Umkrystallisieren nicht rein zu erhaltenden Materials ergab folgende Zahlen:

0,1085 gr Substanz gaben 0,1930 gr CO_2 und 0,0395 gr H_2O

für $C_8H_8O_6$	berechnet:	gefunden:
	C = 48,00 %	48,51 %
	H = 4,00 %	4,07 „

Anhang.

Über einige Abkömmlinge der Phenylacetbernsteinsäure und Phenyllaevulinsäure.

Theoretischer Teil.

Bei Gelegenheit der Darstellung der Vinylessigsäure untersuchten *Fichter* und *Sonneborn*[1]) auch den Dissoziationskoëffizienten dieser Säure und machten dabei die auffällige Beobachtung, dass die Vinylessigsäure eine höhere Konstante aufwies als die isomere Crotonsäure.

Vinylessigsäure	Crotonsäure
$CH_2=CH-CH_2-COOH$	$CH_3-CH=CH-COOH$
$K = 0.0038$	$K = 0.0020$

Da dieses Ergebnis in direktem Gegensatz stand zu der von *Ostwald* aufgestellten Regel, wonach die Leitfähigkeit ungesättigter Säuren mit der Entfernung des negativen Substituenten von der Carboxylgruppe abnimmt, unternahm *Pfister*[2]) auf Anregung *Fichter's* die Untersuchung isomerer Reihen von solchen ungesättigten Säuren auf ihre Leitfähigkeit, die sich nur durch die Stellung der Doppelbindung unterschieden. Die Untersuchungen ergaben, wie die angeführte Tabelle veranschaulicht, dass die $\beta\gamma$ ungesättigten Säuren allgemein einen höheren Dissoziationskoëffizienten besitzen als die $\alpha\beta$, $\gamma\delta$ etc. ungesättigten Säuren.

Säure		Konstante = K	Gemessen von
Name	Formel		
Vinylessigsäure	$CH_2=CH-CH_2-COOH$	0.00383	Pfister
Crotonsäure	$CH_3-CH=CH-COOH$	0.0020	Ostwald
$\alpha-\beta$—Pentensäure	$CH_3-CH.-CH=CH-COOH$	0 00148	Pfister
$\beta-\gamma$—Pentensäure	$CH_3-CH=CH-CH_2-COOH$	0.00335	Pfister
$\gamma-\delta$ Pentensäure	$CH_2=CH-CH_2-CH_2-COOH$	0.00209	Pfister
$\alpha-\beta$—Hexensäure	$CH_3-CH_2-CH_2-CH=CH-COOH$	0.00189	Pfister
$\beta-\gamma$—Hexensäure	$CH_3-CH_2-CH=CH-CH_2-COOH$	0.00264 0.0024	Pfister Ostwald
$\gamma-\delta$—Hexensäure	$CH_3-CH=CH-CH_2-CH_2-COOH$	0.00174	Pfister
$\delta-\varepsilon$Hexensäure	$CH_2=CH\ CH_2-CH_2-CH_2-COOH$	0.00191	Pfister

[1]) Ber. XXXV, 938.

[2]) Dissertation, Basel 1903 und Annal. 334, 201.

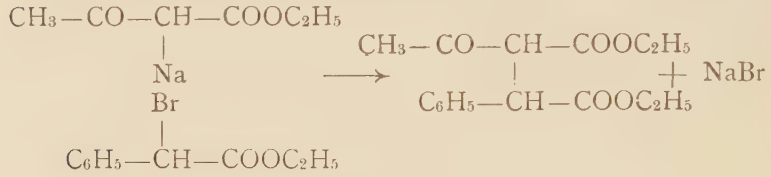
Fichter erklärte die Tatsachen an Hand der *Thiele*'schen Theorie der Partialvalenzen[3]), wonach eine α-β ungesättigte Säure ein gesättigteres Gebilde vorstellt als eine β-γ ungesättigte Säure, und als solche auch weniger Neigung zur Dissoziation zeigt. Die Untersuchungen von *Pfister* erstreckten sich nur auf isomere Penten- und Hexensäuren mit unverzweigter Kette, es war deshalb interessant zu erfahren, wie sich solche mit verzweigter Kette hinsichtlich ihrer Leitfähigkeit verhielten. Über die auf *Fichter's* Veranlassung in diesem Sinne gemachten Untersuchungen gibt die folgende Tabelle eine Übersicht.

Säure		Konstante K	Dargestellt von
Namen	Formel		
α-Methyl-α-β-Pentensäure	$CH_3-CH_2-CH=C(CH_3)-COOH$	0.000971	E. Rudin[4])
α-Methyl-β-γ-Pentensäure	$CH_3-CH=CH-CH(CH_3)-COOH$	0.00300	E. Rudin
α-Methyl-γ-δ-Pentensäure	$CH_2=CH-CH_2-CH(CH_3)-COOH$	0.002159	G. Füeg[5])
β-Methyl-α-β-Pentensäure	$CH_3-CH_2-C(CH_3)=CH-COOH$	0.000730	E. Gisiger[6])
β-Methyl-β-γ-Pentensäure	$CH_3-CH=C(CH_3)-CH_2-COOH$	0.00288	E. Gisiger
α-Aethyl-α-β-Pentensäure	$CH_3-CH_2-CH=C(C_2H_5)-COOH$	0.002046	H. Obladen[7])
α-Aethyl-β-γ-Pentensäure	$CH_3-CH=CH-CH(C_2H_5)-COOH$	0.00339	H. Obladen

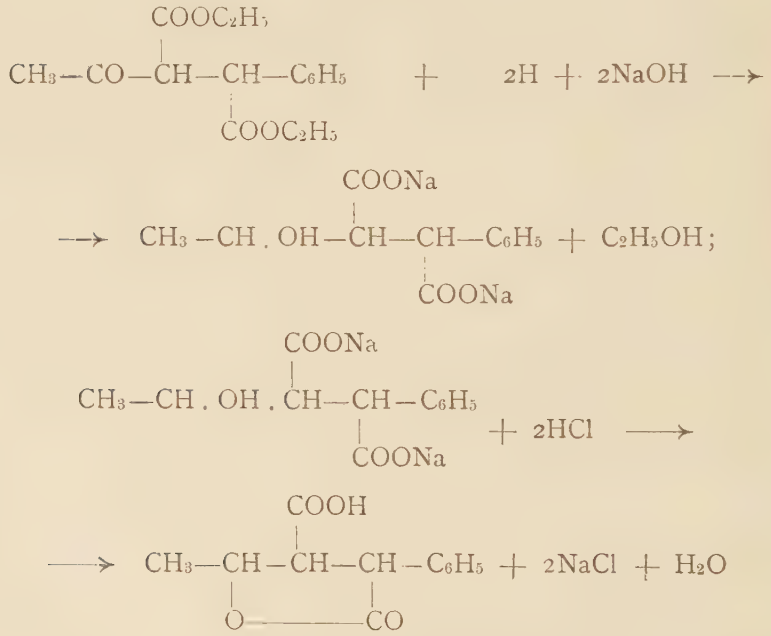
[3]) Annal. 306, 87.
[4]) E. Rudin, Diss. Basel 1903.
[5]) G. Füeg, Diss. Basel 1904
[6]) E. Gisiger, Diss. Basel 1905.
[7]) H. Obladen, Diss. Basel 1906.

Es war nun meine Absicht, diesen interessanten Untersuchungen noch eine solche über die Dissoziationsfähigkeit der α-Phenyl-β-γ-Pentensäure und die der α-Phenyl-α-β-Pentensäure hinzuzufügen. Die Synthese dieser beiden Säuren war wie folgt gedacht:

Der aus Natracetessigester und Bromphenylessigester dargestellte Phenylacetbernsteinsäurediäthylester

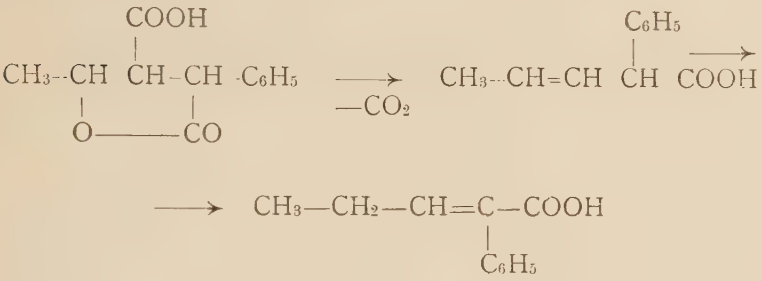


sollte mit Natriumamalgam reduziert werden und nach dem Verseifen und Ansäuren α-Phenyl-γ-Methyl-Paraconsäure ergeben.



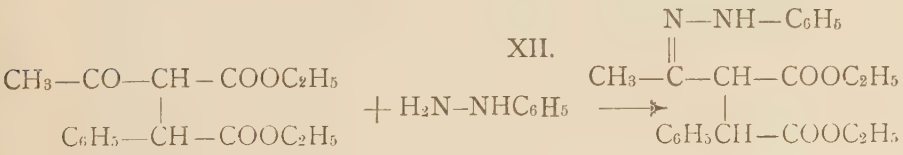
Aus der α-Phenyl-γ-Methyl-Paraconsäure gedachte ich durch langsame Destillation bei gewöhnlichem Druck infolge Abspaltung von Kohlensäure α-Phenyl-β-γ-Pentensäure darzu-

stellen, und diese endlich nach der von *Fittig* ausgearbeiteten Methode durch Kochen mit Natronlauge in die α-Phenyl-α-β-Pentensäure umzulagern.



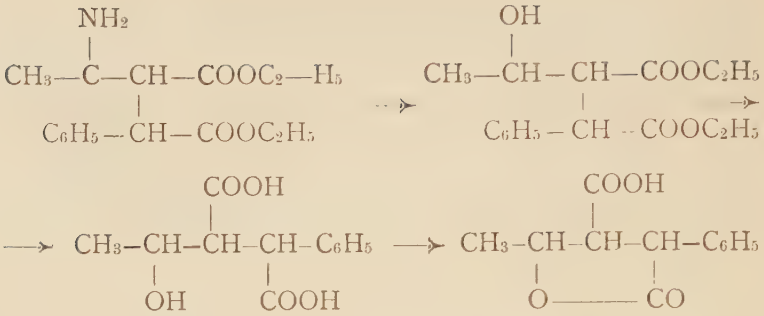
Allein alle meine Bemühungen, auf diesem Wege zu den beiden ungesättigten Säuren zu kommen, scheiterten an der grossen Resistenz des Phenylacetbernsteinsäureesters gegen die in Anwendung gebrachten Reduktionsmittel. Der Ester ging auch nach den vielmals wiederholten und variierten Reduktionsversuchen, sowohl mit Natriumamalgam in alkalischer und neutraler Lösung, als auch mit Aluminiumamalgam in wässerig-ätherischer Lösung, stets unverändert aus dem Reaktionsgemisch hervor. Ich sah mich deshalb genötigt, diesen Weg zu verlassen und mich nach einem andern Verfahren umzusehen. Als solche kamen vor allem folgende in Betracht:

1. Ich konnte versuchen, aus Phenylacetbernsteinsäureester durch Phenylhydrazin nach den Angaben von *Tafel*[8]) das entsprechende Hydrazon XII darzustellen, dieses durch Reduktion in das zugehörige Amin zu verwandeln, die Amingruppe durch salpetrige Säure in eine Hydroxylgruppe überzuführen, um schliesslich durch Abspaltung der Estergruppen zur α-Phenyl-γ-Methyl-Paraconsäure zu gelangen:

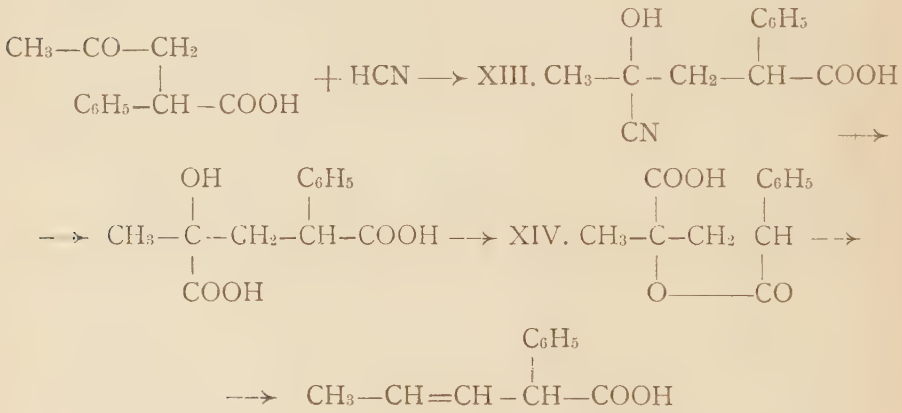


XII.

[8]) Ber. XXII, 1855.



2. Konnte ich den Phenylacetbernsteinsäureester durch Kochen mit Salzsäure in α-Phenyllaevulinsäure überführen, in diese Cyanwasserstoff einführen, das Nitril XIII durch Verseifen in die Laktonsäure XIV verwandeln und aus dieser durch langsame Destillation die α-Phenyl-β-γ-Pentensäure darstellen:



Sowohl das Hydrazon (nach 1.) als auch das Nitril und die diesem entsprechende Laktonsäure habe ich erhalten, jedoch in so geringer Ausbeute, dass an die Durchführung der Synthese der gesuchten ungesättigten Säuren nicht zu denken war.

Experimenteller Teil.

Reduktionsversuche am Phenylacetbernsteinsäurediäthylester.

a) 14 gr des nach den Angaben von *Rügheimer*[9]) dargestellten Phenylacetbernsteinsäurediäthylester wurden in etwa 50 gr Alkohol gelöst, die Lösung bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt und unter starker Kühlung und Umrühren 30 gr vierprozentiges Natriumamalgam zugegeben. Nachdem alles Amalgam verbraucht war, wurde wieder etwas Wasser und so viel Salzsäure zugesetzt, bis die Flüssigkeit eben neutral reagierte und weitere 30 gr Natriumamalgam eingetragen. Das gleiche wiederholte ich noch einmal, so dass also mit 14 gr Ester 90 gr d. h. das eineinhalbfache der berechneten Menge Natriumamalgam in Reaktion gebracht worden war. Darauf wurde vom ausgeschiedenen Quecksilber abgegossen und auf dem Wasserbade, nach Zugabe von etwas Wasser der Alkohol verjagt, die wässerige Flüssigkeit mit Salzsäure versetzt bis Congopapier eben gebläut wurde und ausgeäthert. Nach dem Abdunsten des Äthers blieb der unveränderte Phenylacetbernsteinsäureester zurück.

2. Die gleiche Menge Phenylacetbernsteinsäureester wurde in derselben Weise, wie vorstehend angegeben, jedoch unter Durchleiten eines kräftigen Kohlensäurestromes und zwischenweiligem Absaugen des reichlich ausgeschiedenen Natriumbicarbonat's der Reduktion mit Natriumamalgam unterworfen. Dann wurde wieder die Lösung eingedampft, mineralsauer gemacht, ausgeäthert und der Äther verjagt. Auch hier blieb unveränderter Ester zurück.

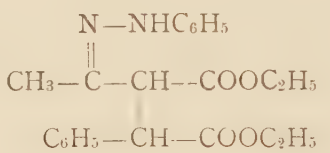
3. Nach dem Fehlschlagen meiner Versuche mit Natriumamalgam zu reduzieren, brachte ich Aluminiumamalgam[10]) in

[9]) Ber. XIV, 430.

[10]) Wislicenus und Kaufmann, Ber. XXVIII, 1323.

Anwendung. Zu diesem Zwecke löste ich 10 gr des Esters in mit Wasser gesättigtem Äther und gab 20 gr frisch bereitetes Aluminiumamalgam hinzu. Nach vierundzwanzigstündigem Stehen wurde abfiltriert, unter erneuter Zugabe von Wasser wieder mit der gleichen Menge Aluminiumamalgam versetzt und das gleiche Verfahren zehnmal wiederholt. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb unveränderter Ester zurück, Phenylacetbernsteinsäureester konnte also auch durch Aluminiumamalgam nicht reduziert werden.

Phenylacetbernsteinsäurediäthylesterhydrazon. (XII.)



6 gr Phenylacetbernsteinsäureester wurden in einem Becherglase auf dem Wasserbade mit 2,5 gr Phenylhydrazin zusammengeschmolzen und noch etwa eine halbe Stunde lang erwärmt. Das hellbraun gefärbte, glasige Reaktionsprodukt wurde in einem Anschützkolben der Destillation im Vacuum unterworfen. Das Hydrazon destilliert farblos und unzersetzt über und konnte durch einmaliges Umkrystallisieren aus heissem Alkohol vollständig rein erhalten werden.

Das Phenylacetbernsteinsäurediäthylesterhydrazon krystallisiert in feinen, farblosen Blättchen, die bei 150° schmelzen.

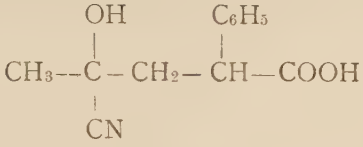
Analysen:

I. 0,1605 gr Substanz gaben 10,6 cm^3 N, bei 20° und 730 mm.

II. 0,1915 gr Substanz gaben 0,4825 gr CO_2 und 0,1195 gr H_2O

für $C_{22}H_{26}O_4N_2$	berechnet:	gefunden:
	N = 7,33 %	7,19 %
	C = 69,11 %	68,90 %
	H = 6,81 %	7,00 %

α-Phenyllävulinsäurecyanhydrin. (XIII.)



Bei der Darstellung dieses Körpers richtete ich mich nach der Vorschrift, welche *Block, Krockeler und Tollens*[11]) für die Bereitung von γ-Methylhydroxyglutarsäure geben. In einer Porzellanschale wurden 6 gr feingepulvertes Cyankalium mit der nötigen Menge Wasser zu einem dünnen Brei angerieben, die Schale zur Mässigung der Reaktion in Wasser gestellt und unter dem Abzuge portionsweise und unter beständigem Umrühren 10 gr α-Phenyllävulinsäure eingetragen. Die anfangs weisse, rahmartige Masse färbte sich allmählich bräunlich und wurde fest. Nach vierundzwanzigstündigem Stehen wurde die dem Cyankalium entsprechende Menge konzentrierter Salzsäure tropfenweise zugegeben und das Gemisch wieder einen Tag beiseite gestellt. Sodann wurde ausgeäthert, der Äther durch abdestillieren verjagt und der Rückstand nach dem Trocknen über Kali aus Chloroform und Petroläther umkrystallisiert. Es wurde so das Nitril in derben, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 140° erhalten.

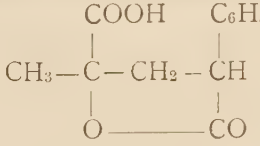
Analysen:

I. 0,1220 gr Substanz gaben 6,7 cm^3 N, bei 17° und 739 mm.

II. 0,1727 gr Substanz gaben 0,4156 gr CO_2 und 0,0950 gr H_2O

für $C_{12}H_{13}O_3N$	berechnet:	gefunden:
	N = 6,39 %	6,21 %
	C = 65,75 %	65,60 %
	H = 5,93 %	6,13 %

α-Phenyl-α'-Methyl-α'-Oxyglutarsäurelacton. (XIV.)



[11]) Ann. 238, 288.

Das in der oben beschriebenen Weise dargestellte Cyanhydrin der α-Phenyllävulinsäure wurde in einem Kölbchen mit der berechneten Menge konz. Salzsäure versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt, worauf sich schon nach wenigen Minuten beträchtliche Mengen Chlorammonium abschieden. Das Erwärmen wurde unter Erneuerung der verdampfenden Salzsäure eine halbe Stunde lang fortgesetzt, dann das Gemisch ausgeäthert und der Rückstand über Kali getrocknet. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Ligroïn wurde dann die Säure in kleinen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 160° rein erhalten.

Analyse:

0,2065 gr Substanz gaben 0,4939 gr CO_2 und 0,0986 gr H_2O

für $C_{12}H_{12}O_4$	berechnet:	gefunden:
	C = 65,45 %	65,23 %
	H = 5,45 %	5,33 %

Titration:

0,1400 gr der Lactonsäure benötigten in der Kälte 6,4 cm³ 1/10 N-Natronlauge zur Neutralisation; hierauf wurden sie mit weiteren 9,5 cm³ 1/10 N-Natronlauge eine Viertelstunde lang gekocht und sodann mit 3,1 cm³ 1/10 N-Salzsäure zurücktitriert.

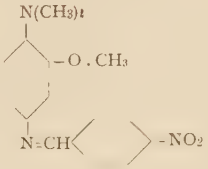
Verbrauch an 1/10 N-Natronlauge:

berechnet für $C_{12}H_{12}O_4$:	gefunden:
in der Kälte 6,36 cm³	6,4 cm³
in der Wärme 12,72 cm³	12,8 cm³

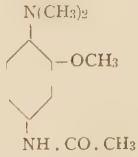
Zusammenstellung der Resultate.

1. Es wurde versucht, vom o-Anisidin aus zu einem Monomethoxydioxychinon zu gelangen und zu diesem Zweck das bekannte p-Nitro-dimethyl-o-anisidin reduziert

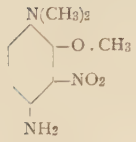
2. Zur Charakterisierung wurde das Aminoderivat mit p-Nitrobenzaldehyd kondensiert.



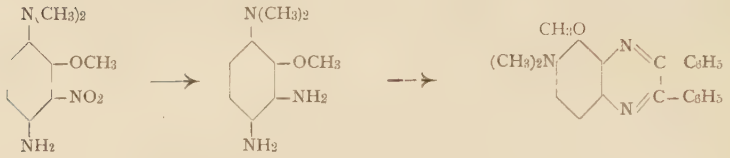
3. Das p-Amino-dimethyl-o-anisidin wurde acetyliert



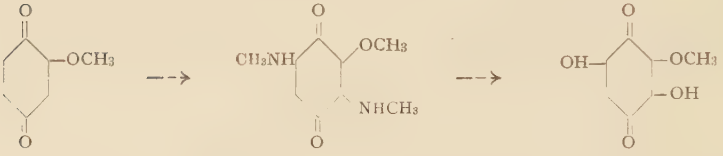
4. Das Acetylderivat gab bei der Nitrierung unter Abspaltung der Acetylgruppe Nitro-p-amino-dimethyl-o-anisidin



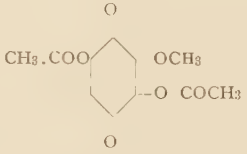
5. Die Stellung der Nitrogruppe im letzten Produkt wurde ermittelt durch Reduktion und Bildung eines Azin's mit Benzil.



6. Die gehoffte weitere Nitrierung des Nitro-amino-dimethyl-o-anisidin's erwies sich als undurchführbar.
7. Die Darstellung des Monomethoxydioxychinons gelang vom Methoxychinon aus durch Vermittlung des Bis--Methylamidoderivates

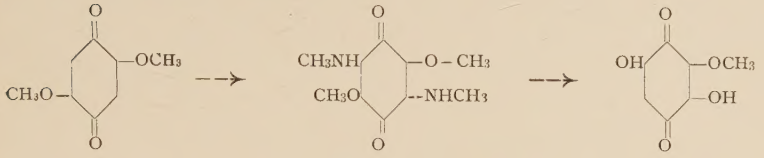


8. Das Monomethoxydioxychinon ist charakterisiert durch seine grosse Unbeständigkeit, die seine Zerstörung schon beim Stehen der wässrigen Lösung veranlasst; ferner durch sein Acetylierungsprodukt



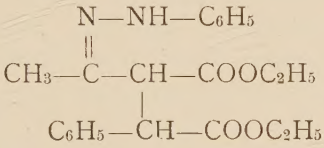
9. Das Monomethoxydioxychinon gibt beim Kochen mit starker Natronlauge saure Substanzen, deren sichere Untersuchung wegen der Schwerzugänglichkeit des Materials unterbleiben musste.

10. Das Dimethoxydioxychinon, auf analoge Art aus dem Dimethoxychinon bereitet,

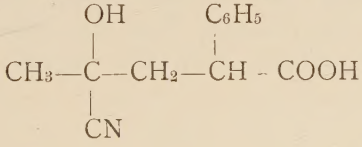


ist ebenfalls zu schwer zugänglich, um auf sein Verhalten beim Kochen mit Natronlauge untersucht werden zu können.

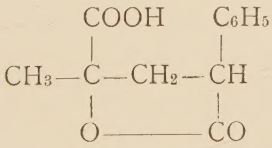
11. Versuche, um vom Phenylacetbernsteinsäureester aus zu einer Lactonsäure zu gelangen, die ihrerseits die Bildung α-phenylierter, ungesättigter Säuren hatte ermöglichen müssen, führten zunächst zu einem Phenylhydrazon des Phenylacetbernsteinsäureesters



12. Um auf ähnlichem Wege zu einer phenylierten Methylglutolactonsäure zu kommen, wurde das α-Phenyllävulinsäurecyanhydrin dargestellt,



und dieses verseift zum α-Phenyl-α′-methyl-α′-oxyglutarsäure-Lacton



VITA.

Ich, Friedrich Eickelpasch wurde geboren zu Hœrde in Westfalen am 9. August 1878, als Sohn des Kaufmanns Friedrich Eickelpasch. Nach Besuch des Gymnasiums zu Attendorn in Westf. trat ich im Jahre 1895 als Lehrling in eine Apotheke ein und bestand im Oktober 1902 die pharmazeutische Staatsprüfung in München. Seitdem widmete ich mich an der Universität Basel dem Studium der Chemie. Bis zum Schlusse des Wintersemesters 1905/06 arbeitete ich unter Leitung des Herrn Professor Dr. *Fr. Fichter* an wissenschaftlichen Untersuchungen über Dioxychinone.

Meine Lehrer beim Studium der Naturwissenschaften waren:

Geheimrat Prof. Dr. *A. von Beyer*, Hofrat Prof. Dr. *Hilger*, Prof. Dr. *Karl Gœbel*, Prof. Dr. *Rœntgen*, Prof. Dr. *Nietzki*, Prof. Dr. *Fichter*, Prof. Dr. *Hagenbach-Bischoff* und Prof. Dr. *Fischer*.